

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-003720

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

C08L 93/00
 C08K 5/17
 C08L 23/36
 C08L101/02
 // C09D 7/12
 C09D193/00

(21)Application number : 2000-183855

(71)Applicant : FUKUSHIMA PREFECTURE

(22)Date of filing : 20.06.2000

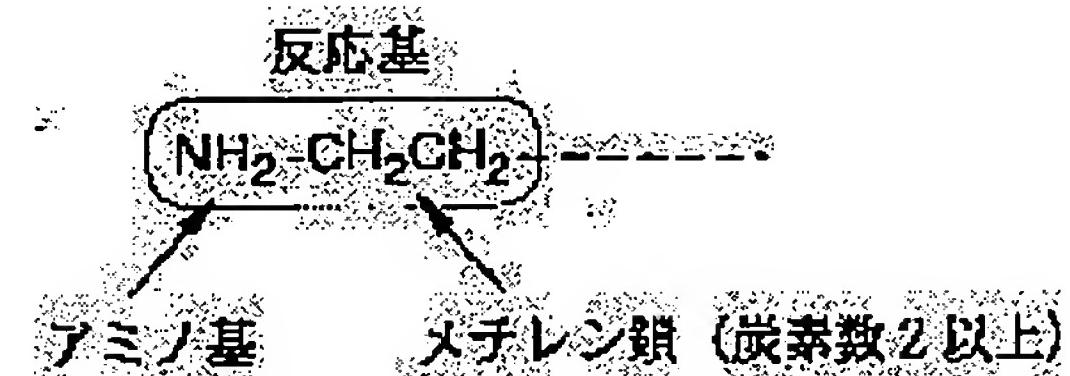
(72)Inventor : WATABE OSAMU

(54) REACTIVE ADDITIVE FOR JAPAN AND JAPAN ANALOG COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reactive additive for a japan and a japan analog compound, being chemically bonded to a coating film without inhibiting a curing reaction with an enzyme, enabling various chemical modifications on a japan film, chemically promoting a curing reaction.

SOLUTION: This reactive additive is characterized in that the reactive additive contains an amino group at the end of a main chain or a branched chain of a hydrocarbon molecular chain and has a reactive group in which the number of straight-chain carbons adjacent to the amino group is two or more.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-08824

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.04.2004

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-3720

(P2002-3720A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 93/00
C 08 K 5/17
C 08 L 23/36
101/02
// C 09 D 7/12

識別記号

F I
C 08 L 93/00
C 08 K 5/17
C 08 L 23/36
101/02
C 09 D 7/12

テマコード(参考)

4 J 0 0 2

4 J 0 3 8

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-183855(P2000-183855)
(22)出願日 平成12年6月20日(2000.6.20)

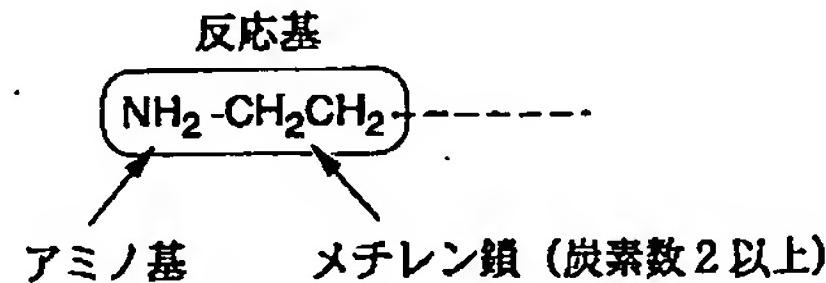
(71)出願人 391041062
福島県
福島県福島市杉妻町2番16号
(72)発明者 渡部 修
福島県郡山市待池台1丁目12番地 福島県
ハイテクプラザ内
(74)代理人 100077883
弁理士 吉川 勝郎
Fターム(参考) 4J002 AF03W BB28X CM01X GH01
GJ01
4J038 BA221 JB04 JB05 JB08
KA02 KA04 KA07

(54)【発明の名称】 漆および漆類似化合物用反応性添加剤

(57)【要約】

【課題】 酵素による硬化反応を阻害せずに塗膜と化学結合し、漆膜に種々の化学修飾を可能にしたり、化学的に硬化反応を促進する漆および漆類似化合物用反応性添加剤を提供するものである。

【解決手段】 炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有することを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有することを特徴とする漆および漆類似化合物用反応性添加剤。

【請求項2】炭化水素分子が直鎖炭素数10～22の脂肪族炭化水素鎖を持つことを特徴とする請求項1記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤。

【請求項3】炭化水素分子が脂肪族炭化水素で、炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を2つ以上有することを特徴とする請求項1または2記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は漆および同様の機構で固化する漆類似化合物と混合して、通常の塗りの操作で使用でき、その化合物の酵素による硬化反応を阻害せず、また添加剤にいろいろな化学修飾、または特徴的な分子構造を付加することで新たな機能を生成塗膜などに付与できる反応性添加剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、漆および漆類似化合物は、天然塗料として広く使われ、古墳時代の出土品から、現在の伝統産業である漆器、漆工芸品の製造に至るまで、古くから使用してきた。また伝統的な神社、仏閣などの建造物にも多く使用されている。

【0003】しかしながら、漆は紫外線に弱く、耐候性が劣ること、混入する添加物によっては硬化しない現象があることなど、用途的、製作工程的にも制約があることが知られている。

【0004】漆液はウルシノキから採取した樹液からつくられるもので、主成分はウルシオールやこれと一部構造の異なったウルシオール類似物であり、その種類は産地によって異なる。その他の成分としてはゴム質、含窒素化合物、酵素、水がある。

【0005】漆液は20～35℃、高湿度(70%RH以上)にさらされると自らが含有する酸化酵素(ラッカーゼなど)が働き、硬化反応を起こして固化し、塗膜を生成する。この硬化機構は漆の種類が異なっても同じである。

【0006】従って、一般的に漆器などの乾燥には漆風呂と呼ばれる乾燥室を使い、漆液を塗布した製品をその中に入れ、前述の高湿度雰囲気にさらすことによって製作している。

【0007】また、この硬化条件の以外の重要な要素として、酵素反応系を妨害する添加物を加えた場合には漆液は硬化しないことが知られている。伝統的に広く使われる添加剤としては亜麻仁油、荏ノ油、桐油、卵白、膠などが使われ、顔料としてのベンガラ、朱、煤などが添

加される。

【0008】しかし、これらの添加剤は長い経験から選択されたもので、反応系と化学構造の関係が明確に分からなかっただけに機能の付与が限定されざるを得なかつた。また、製品となって使用する場合に化学的に結合していない場合は添加剤がそのまま溶出する可能性があった。

【0009】また、最近の技術ではカブレ防止を目的とした、天然物のタンパク質およびアミノ酸を含むタンパク質加水分解物からなる添加物が提案されている。しかしながらこの添加剤はカブレの発生原因となるウルシオールの部位に結合して不活性化させるものであり、種々の機能を付加することができないものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、日本化学会誌、No. 2 (1999)、同誌、No. 3 (2000)に開示されている新しく解明された硬化反応のメカニズムに基づき、酵素による硬化反応を阻害せずに塗膜と化学結合し、漆膜に種々の化学修飾を可能にしたり、化学的に硬化反応を促進する添加剤を提供することにある。

【0011】この解明された硬化反応のメカニズムは、図6に示すようにウルシオール逆ミセル構造に代表される、塗膜硬化時の酵素反応の場と分子構造の特徴による挙動との関係である。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤は、炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有することを特徴とするものである。

【0013】また請求項2記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤は、炭化水素分子が直鎖炭素数10～22の脂肪族炭化水素鎖を持つことを特徴とするものである。

【0014】また請求項3記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤は、炭化水素分子が脂肪族炭化水素で、炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を2つ以上有することを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤の構造は、図1に示すように分子鎖末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有するものである。更に図2に示すように炭化水素分子鎖の分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有するものである。

【0016】この添加剤の作用は、硬化反応の雰囲気で

化学結合を起こす場合、末端にアミノ基を持つ脂肪族炭化水素鎖とフェノール環または多価フェノール環とが架橋反応をするためには、末端のアミノ基に隣接する直鎖炭化水素鎖の炭素数が2つ以上あることで達成される。これは、アミノ基が化学結合するには近傍に立体的な障害がないことや、アミノ基が電荷的に不活性になつていいことが必要であることによる。

【0017】なお図2に示す添加剤を製造する方法としては、例えばポリエチレンイミンあるいはポリアリルアミンのような分枝鎖の末端にアミノ基ができるような高分子を水に溶かして2倍程度に希釈することで得られる。高分子は理論通りの繰り返し構造とは別に、ある割合で不規則に上記のような分枝鎖を形成するため、それがアミノ基になると想定できれば使用できる。漆液中の分散をさらによくするため、生漆に添加していくとさらに良い。

【0018】本発明の漆および漆類似化合物用反応性添加剤は、天然化合物と違い、単一成分であり、フェノール化合物と反応する官能基も特定しているために、反応効率や分散性が安定するとともに変質にも強くなる。

【0019】更に本発明によれば、硬化反応を阻害しないためには、まず酵素反応による硬化反応系に無理なく自然に取り込まれることが必要となる。その一つの方法として、添加剤が漆および漆類似化合物の主成分であるウルシオール、ラッコール、チチオールなどのフェノール環または多価フェノール環のアルケニル側鎖と同程度の長さの脂肪族炭化水素鎖を分子構造を持つことで達成される。

【0020】このため請求項2記載の発明では、図6に示すウルシオール逆ミセル構造に対する立体障害の程度に関与し、この阻害の小さい長さにあたる炭素数が図3に示すように10～22の範囲が好ましい。

【0021】化学的な作用をする化合物、物理的な現象を起こす化合物など、多様な機能、修飾の付加を目的とする化合物に対して、これらがウルシオール逆ミセル構造の核に取り込まれないように炭素数を10～22に選定し、この化学構造を組み込んで添加剤をつくることにより、漆および漆類似化合物に添加して使用ことにより化学的修飾が可能となる。

【0022】なおこの場合、炭素数が10未満であるとウルシオール逆ミセル構造の内側に添加剤が取り込まれて化学的修飾の効果が少なく、また炭素数が22を超えると添加剤が逆ミセル構造の外側に配置され、逆ミセル構造の形成を阻害することになる。

【0023】なお請求項2の添加剤を製造する方法としては、漆および漆類似化合物に付加したい機能を持つ化合物を選択し、その化合物の分子構造中で機能発現と関係のない官能基と炭素数10～22で末端にアミノ基を持つ脂肪族化合物のアミノ基以外の官能基とを化学結合させることでつくることができる。付加される炭化水素

鎖は長さが問題があるので、この時の結合は炭素-炭素結合でなくても、例えば炭素-酸素結合、炭素-窒素結合でもよい。

【0024】また本発明の請求項3記載の添加剤は、図4に示すように炭化水素分子が脂肪族炭化水素で、炭化水素分子鎖の主鎖の両末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を持たせてフェノール環または多価フェノール環をつなぎ、強制的に硬化反応の場をつくことが可能となる。更に図5に示すように、炭化水素分子鎖の主鎖の両末端にそれぞれ2個のアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を持たせたものである。

【0025】このように分子の親水性部位を直鎖炭化水素鎖でつなぐことで酵素反応に対する立体障害の影響を少なくしながら反応に関わるフェノール基を近づけることができ、硬化反応の促進と分子レベルでの架橋の増加により塗膜を強固にすることができる。

【0026】この添加剤を作製する方法としては例えば直鎖脂肪族炭化水素の各末端官能基をアミノ基に置換するか、末端にアミノ基を持つ脂肪族化合物をアミノ基以外の官能基でお互いに結合させることでつくることができる。この時の結合は炭素-炭素結合でなくても、例えば炭素-酸素結合、炭素-窒素結合でもかまわない。

【0027】また本発明において耐候性などの機能を付与する添加剤の場合には、硬化反応を阻害しないための方法として、高分子化合物にして完全に硬化反応系外に出してしまうことがあげられる。系外に出すための平均分子量は1800以上で達成される。

【0028】このように反応基を分枝鎖とする平均分子量1800以上の高分子化合物を漆液に良好に分散させることで、分枝鎖とフェノール環および多価フェノール環とが結合し、そこで硬化反応が促進され塗膜の粒子構造が形成される。その結果、各塗膜粒子を主鎖がつなぎ止める結果となり、塗膜の耐候性を向上させることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。使用した漆は全て中国産の精製漆で、市販のすけろいろ漆と生漆である。製造過程において添加剤などは一切使っていない。硬化時間は漆を塗布したガラス板上に回転式的乾燥時間測定装置を乗せ、恒温恒湿槽内で硬化させながら測定した。塗膜上の鋼針の描く円形の軌跡が消える時間を硬化時間とした。反応阻害の評価方法は、漆液をそのまま使った場合と試薬を添加した場合との硬化時間の比較を行った。短いか、ほとんど差がない場合を反応阻害なしとした。

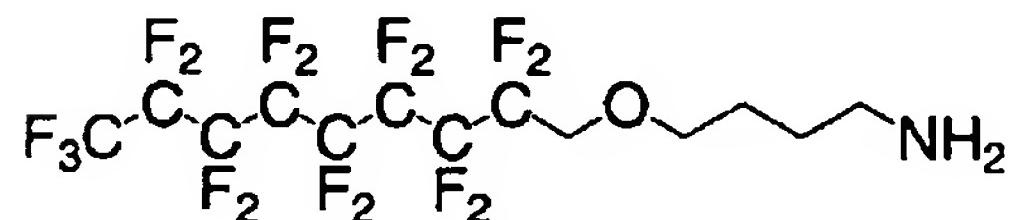
【0030】また、良好に化学結合が生成されているかどうかは、加えた添加物あるいはそれに起因する化合物が熱抽出あるいは溶媒抽出操作を経た質量分析で検出されないと評価した。熱抽出は、100℃で3分間保

持し、昇温速度30°C/minで300°Cまで昇温し5分間保持する条件で試料をさらして試料中の揮発成分を抽出、濃縮して測定した。溶媒抽出はアルコールを満たした密栓瓶に2カ月間浸漬して測定試料とし測定した。ガスクロマトグラフ質量分析計は金属キャビラリーカラムを用い、EI-ポジティブ測定をした。

【0031】(実施例1)発水性の付加を目的とした添加剤を添加した場合について本発明の効果を確認した。添加剤は、すけろいろ漆液1gに対して1-アミノブチル-2', 2', 3', 3', 4', 4', 5', 5', 6', 6', 7', 7', 8', 8', 9', 9'-(ヘプタデカフルオロエチルエーテル(化1))を7.45mg(漆液に含有するウルシオールに対して1mol%の割合)添加、混合し、アブリケータで膜厚20μmに塗布したのち、湿度75%RH、温度20°Cの恒温恒湿槽で硬化反応させた。

【0032】

【化1】



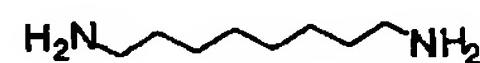
【0033】試料を観察したところ、反応阻害は認めら*

*れず、添加試薬は質量分析計で検出されなかった。発水性については無添加の塗膜と比較して接触角の向上による効果が確認された。

【0034】(実施例2)硬化反応の促進を目的とした添加剤を添加した場合について本発明の効果を確認した。添加剤は、すけろいろ漆液1gに対して1,8-ジアミノオクタン(化2)を3.79mg(実施例1と同様の割合)添加、混合し、アブリケータで膜厚20μmに塗布したのち、湿度75%RH、温度20°Cの恒温恒湿槽で硬化反応させた。

【0035】

【化2】



【0036】試料を観察したところ、反応阻害は認められず、添加試薬は質量分析計で検出されなかった。また比較のために、添加剤を添加しない漆液そのままを硬化させた塗膜と、本発明の添加剤を添加した塗膜とを鉛筆硬度で比較すると、表1に示すように、同程度の時間が経過した塗膜硬さは、無添加のものに比べて1段階ほど高い値を示した。これは硬化反応の促進と分子レベルでの架橋の増加による効果である。

【0037】

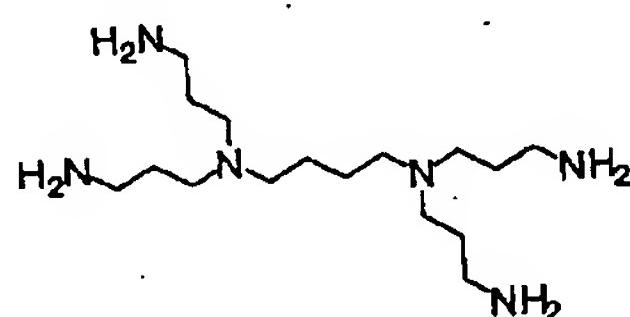
【表1】

添加剤	3日後	7日後	14日後	21日後	30日後	60日後	90日後
1,8-ジアミノオクタン	-	3H	3~4H	4H	4H	5~6H	6~7H
無 添加	HB	H	3H	4H	4H	5H	6~7H

【0038】(実施例3)硬化反応の促進を目的とした添加剤を添加した場合について本発明の効果を確認した。添加剤は、すけろいろ漆液1gに対してポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー(化3)を8.33mg(実施例1と同様の割合)添加、混合し、アブリケータで膜厚20μmに塗布したのち、湿度を55~95%RH、温度20°Cの恒温恒湿槽で硬化反応させた。また比較のために添加剤を加えず同一の硬化条件で硬化反応させて、その硬化時間を比較した。

【0039】

【化3】



【0040】試料を観察したところ、反応阻害は認められず、添加試薬は質量分析計で検出されなかった。表2に示すように無添加の場合に比べて硬化時間が短縮され、湿度55%RH、温度20°Cの硬化条件でも通常の硬化時間と変わらずに硬化することが確認された。

【0041】

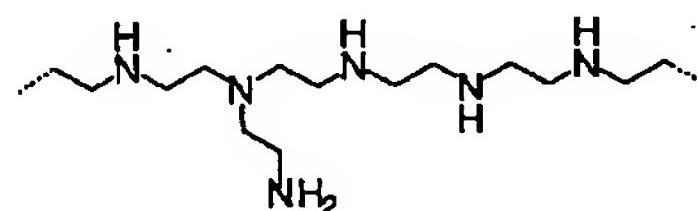
【表2】

添加剤および硬化条件	硬化時間(時)
ポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー (硬化条件: 95%RH - 20°C)	1. 5
無添加 (硬化条件: 95%RH - 20°C)	3. 0
ポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー (硬化条件: 85%RH - 20°C)	2. 0
無添加 (硬化条件: 85%RH - 20°C)	3. 5
ポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー (硬化条件: 75%RH - 20°C)	8. 3
無添加 (硬化条件: 75%RH - 20°C)	9. 3
ポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー (硬化条件: 65%RH - 20°C)	9. 6
無添加 (硬化条件: 65%RH - 20°C)	24. 2
ポリプロピレニミンテトラアミンデンドリマー (硬化条件: 55%RH - 20°C)	12. 7
無添加 (硬化条件: 55%RH - 20°C)	24. 5

【0042】(実施例4) 硬化反応の促進および強固な塗膜形成を目的とした添加剤として、生漆1.36gに対して平均分子量75000のポリエチレンイミン(化4)50%水溶液を32.88mg添加し、40°Cのホットプレート上でくろめた。これをアブリケータで膜厚20μmに塗布したのち、湿度75%RH、温度20°Cの恒温恒湿槽で硬化反応させた。反応阻害はなし。添加試薬は質量分析計で検出されない。また硬化反応は、実施例2、実施例3と同様の効果が得られた。さらに耐候試験機による促進暴露試験(降雨なし)において、試薬無添加の漆塗膜との膜厚減少率の比較において減少率が低くなり耐光性の向上が確認できた。

【0043】

【化4】



【0044】

【発明の効果】本発明の請求項1記載の漆および漆類似化合物用反応性添加剤は、漆および漆類似化合物に対して機能性の付与や硬化反応の促進をする場合などの機能を付加する場合に、従来の酵素が関与する硬化反応を阻害せずに付加することができ、形成された塗膜からは物理的な操作により添加剤が脱離しないことが特徴である。このため、本発明による方法は、大がかりな設備を必要とせず、通常の塗りの操作で使用することができ

る。また、添加剤が漆および漆類似化合物成分と化学結合しているため、製品使用時の溶出や表面への湧き出しがなく、その効果を長期間保持できる点と製品を使用するうえで安全性が非常に高い点とが極めて有用である。

【0045】また請求項2記載の添加剤は、炭素数を10~22に選定することにより、ウルシオール逆ミセル構造の形成を阻害しないで化学的修飾が可能となる。

【0046】更に請求項3記載の添加剤は、炭化水素分子鎖の主鎖または分枝鎖の末端にそれぞれ2個以上のアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有することにより、酵素反応に対する立体障害の影響を少なくて反応に関わるフェノール基を近づけることができ、硬化反応の促進と分子レベルでの架橋の増加により塗膜を強固にすることができます。

【図面の簡単な説明】

【図1】分子鎖末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基の化学構造を示す説明図である。

【図2】分枝鎖の末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基の化学構造を示す説明図である。

【図3】炭化水素分子が直鎖炭素数10~22の脂肪族炭化水素鎖を持つ分子鎖末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有する添加剤の化学構造を示す説明図である。

【図4】炭化水素分子が脂肪族炭化水素で、炭化水素分子鎖の両末端にアミノ基を持ち、そのアミノ基に

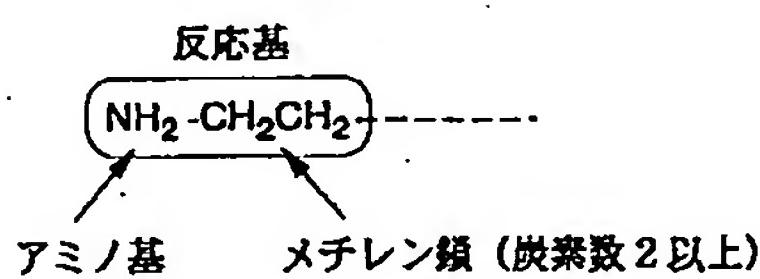
隣接する直鎖炭素数が2つ以上ある反応基を有する添加剤の化学構造を示す説明図である。

【図5】炭化水素分子鎖の主鎖の各末端にそれぞれアミノ基を持ち、そのアミノ基に隣接する直鎖炭素数が2つ*

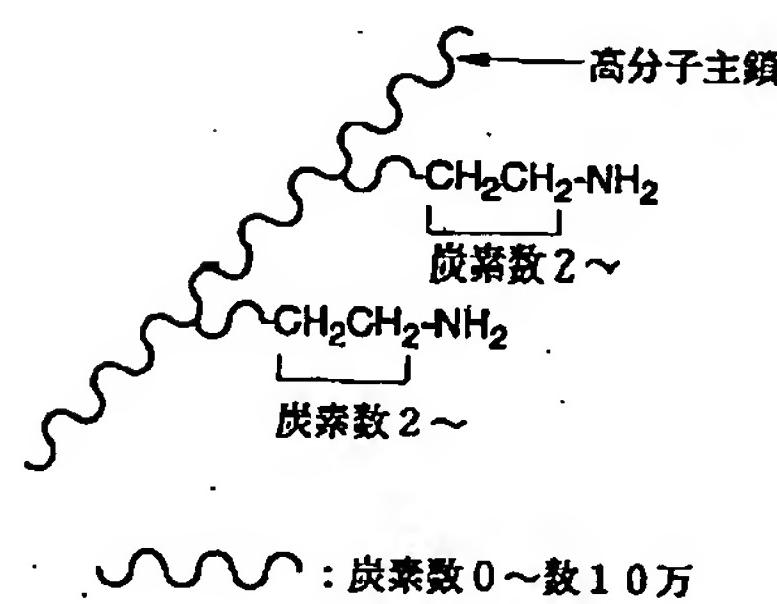
*以上ある反応基を有する添加剤の化学構造を示す説明図である。

【図6】ウルシオール逆ミセル構造を示す説明図である。

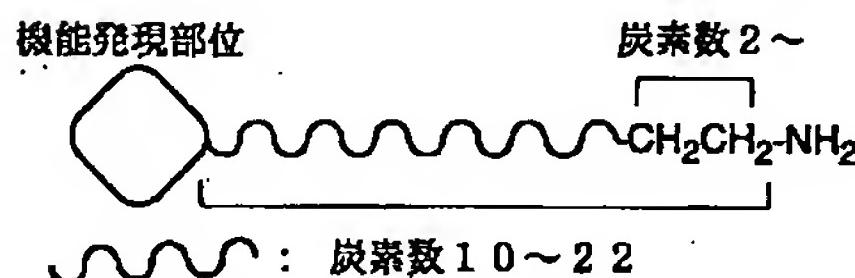
【図1】



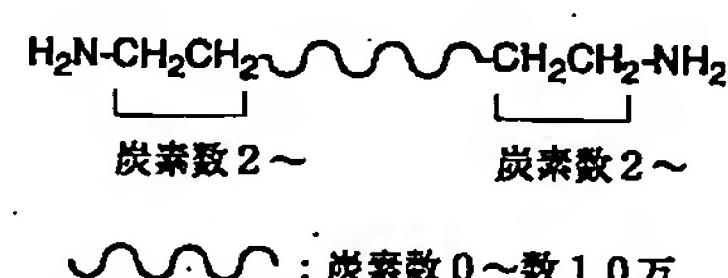
【図2】



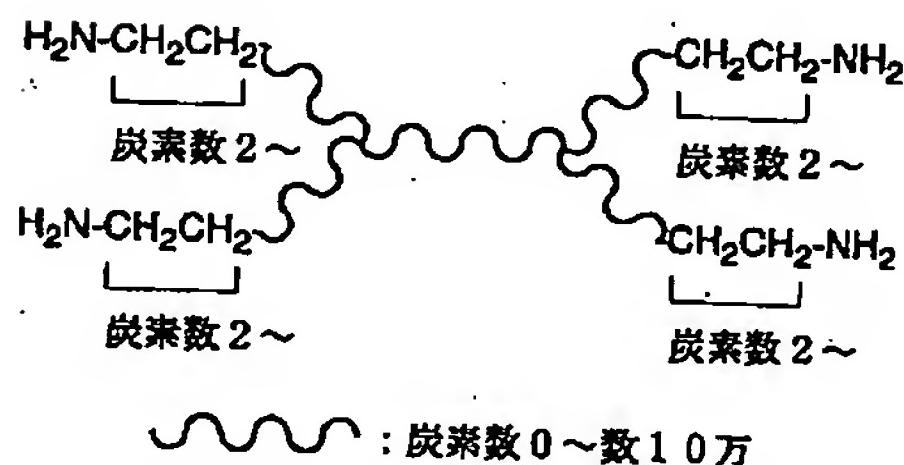
【図3】



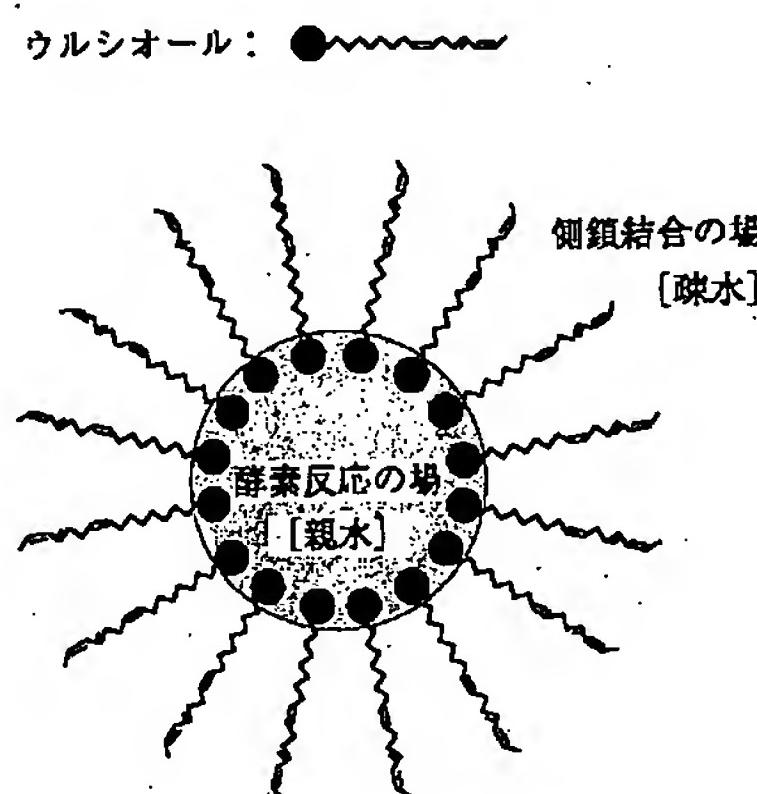
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.CI.⁷
C 09 D 193/00

識別記号

F I
C 09 D 193/00

テーマコード(参考)